Ueber

α-Azonaphtalin

und

einige seiner Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

OTTO GOLL,
aus Biberach in Württemberg.

München, 1886.
K. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber

α-Azonaphtalin

und

einige seiner Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

OTTO GOLL,
aus Biberach in Württemberg.

München, 1886.
K. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Seinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Dr. R. Nietzki

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet.

Seinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Dr. R. Nietzki

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548820_0097

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Basel im Laufe des Jahres 1885 ausgeführt.

Ein Theil derselben wurde bereits in den „Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft", Jahrgang XVIII, Heft 3, unter dem Titel: „Ueber Azonaphtalin von R. Nietzki und O. Goll", und Jahrgang XVIII, Heft 18, unter dem Titel: „α-Azonaphtalin und seine Derivate von R. Nietzki und O. Goll" publicirt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herren Professor Piccard für sein reges Interesse an den Arbeiten, Herrn Dr. Nietzki für die vielfache Anregung und Unterstützung, die er mir in Rat und That zu Teil werden liess, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Setzt man die Nitrokörper der aromatischen Reihe dem Einfluss reducirender Agentien aus, so finden je nach der Wahl des Reduktionsmittels zwei wesentlich von einander verschiedene Processe statt.

In dem einen Fall wird der Sauerstoff in Form von Wasser abgespalten und gleichzeitig Wasserstoff addirt. Das ausschliessliche Produkt sind die primären aromatischen Amine:

$$C_6H_5 - NO_2 + 3\,H_2 = C_6H_5 - NH_2 + 2\,H_2O$$

Nitrobenzol — Anilin

Diese Reaktion findet unter dem Einfluss saurer Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür, Eisen und Essigsäure oder Salzsäure statt.

Wendet man dagegen alkalische Reduktionsmittel, wie alkoholisches Schwefelammonium, Natriumamalgam, alkoholisches Kali mit oder ohne Zinkstaub an, so wird den Nitrokörpern zunächst nur Sauerstoff entzogen, ohne dass gleichzeitig Wasserstoff addirt wird. Es entstehen eigentümliche Stickstoffverbindungen, welche unter dem Namen der „Azokörper" eine grosse Gruppe der aromatischen Reihe bilden:

$$\begin{matrix} C_6H_5 - NO_2 \\ \\ C_6H_5 - NO_2 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \\ -2\,O_2 = \\ \\ \end{matrix} \quad \begin{matrix} C_6H_5 - N \\ \| \\ C_6H_5 - N \end{matrix}$$

2 Moleküle Nitrobenzol — Azobenzol.

In früheren Zeiten destillirte man zur Darstellung der Azoverbindungen die Nitrokörper mit alkoholischem Kali.

Schneller führen die heute wohl allgemein angewandten und von Alexeyeff und Werigo angegebenen Methoden, Reduktion der Nitroderivate mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge[1]) oder mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung[2])[3]) zum Ziel. Ein ganz neues Verfahren, Reduktion der Nitroprodukte mit Zinnoxydulnatronlösung, hat kürzlich O. Witt[4]) eingeschlagen.

Einige Azoverbindungen sind indes auch umgekehrt durch Oxydation primärer Amine mit Kaliumpermanganat,[5]) Chlorkalk (R. Schmitt), Chromsäure und Eisessig (Perkin) erhalten worden. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass diese Reaktionen im Ganzen nicht sehr glatt verlaufen.

Bei der Reduktion der Nitrokörper zu Azoverbindungen geht die Sauerstoffentziehung meist stufenweise vor sich. Es entstehen zunächst Körper, welche die Gruppe

— N — N — enthalten, die Azoxyverbindungen. Aus diesen werden durch weitere Entziehung von Sauerstoff die eigentlichen Azokörper gebildet, in welchen man die Gruppe — N = N — annimmt.

Werden die Azoverbindungen einer weiteren genügenden Reduktion unterworfen, so entstehen unter Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff, die sogenannten Hydrazoverbindungen, welche die Gruppe — NH — NH — enthalten. Diese endlich lassen sich durch weitere Wasserstoffanlagerung, namentlich beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium, in die entsprechenden Amidoderivate überführen:

[1]) Zeitschrift für Chemie (1868) N. f. 4, 497.

[2]) Annalen der Chemie (1865) 135, 176.

[3]) Jahresberichte für Chemie 1864, 525 und Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft 6, 1209.

[4]) Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft XVIII, 2912.

[5]) Zeitschrift für Chemie (1866) N. f. 2, 308.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - NH \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5 - NH \end{array} + 2H = \begin{array}{l} C_6H_5 - NH_2 \\ \overline{C_6H_5 - NH_2} \end{array}$$

Hydrazobenzol 2 Moleküle Anilin.

Die eigentlichen Azokörper besitzen meist eine ziemlich starke Färbung. Die Azoxyverbindungen sind gewöhnlich schwach gelblich gefärbt, während die Hydrazoverbindungen vollständig farblos sind.

Durch Oxydation lassen sich die einzelnen Glieder dieser drei Klassen in umgekehrter Reihenfolge in einander überführen.

Sie sind Zwischenprodukte zwischen den Nitroderivaten der Kohlenwasserstoffe einerseits und den entsprechenden primären Aminen anderseits, was folgende Formeln, der Reihe des Benzols entlehnt, veranschaulichen mögen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - NO_2 \\ \overline{C_6H_5 - NO_2} \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5 - N \diagdown \\ \quad\quad\quad | \quad\quad O \\ C_6H_5 - N \diagup \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5 - N \\ \quad\quad\quad \| \\ C_6H_5 - N \end{array}$$

2 Mol. Nitrobenzol, Azoxybenzol, Azobenzol,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - NH \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5 - NH \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5 - NH_2 \\ \overline{C_6H_5 - NH_2} \end{array}$$

Hydrazobenzol, 2 Mol. Anilin.

Der erste Repräsentent der eigentlichen Azoverbindungen ist das Azobenzol, welches im Jahre 1834 von Mitscherlich[1]) durch Destillation von Nitrobenzol mit alkoholischem Kali erhalten wurde. Später (1845) beobachtete Zinin[2]), dass bei dieser Reaktion zunächst Azoxybenzol gebildet wird, welch letzteres dann erst bei der Destillation Azobenzol liefert. Ferner erhielt Zinin bei dem Behandeln des Azobenzols mit Schwefelwasserstoff und nachherigem Versetzen des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure das Sulfat einer sehr charakteristischen Base, die er als Ben-

[1]) Annalen der Chemie 12, 311; Poggend. Annalen 32, 224.

[2]) Journal f. pr. Chemie (1845) 36, 93.

zidin bezeichnete und als direktes Reduktionsprodukt des Azobenzols betrachtete. Indes wies 1863 A. W. Hofmann[1]) nach, dass dieses in alkoholischer Lösung durch Schwefelwasserstoff zunächst zu Hydrazobenzol reduzirt wird, welch letzteres dann erst beim Behandeln mit Mineralsäuren durch molekulare Umlagerung in das isomere Benzidin übergeht.

Diese Reaktion ist wohl eines der elegantesten und glattesten Beispiele der sogenannten molekularen Umlagerungen, da sie sich mit grosser Leichtigkeit vollzieht. Auch in nachfolgender Arbeit werden wir Gelegenheit haben, von diesen merkwürdigen Erscheinungen zu sprechen, weshalb es wohl angezeigt sein dürfte, gleich hier einige Betrachtungen über dieselben anzustellen. Wie durch mehrfache Beispiele erwiesen, geht die molekulare Umlagerung unter dem Einfluss der Mineralsäuren nicht bei allen Hydrazoverbindungen mit gleicher Leichtigkeit vor sich. Aus einer Zusammenstellung von G. Schultz[2]) ergibt sich, dass dabei vornehmlich Amidoverbindungen entstehen, welche die Amidogruppe der Bindestelle der Benzolkerne gegenüber in der Parastellung enthalten, und dass diese Umwandlungen hauptsächlich dann schwierig gehen, wenn diese Parastellen schon besetzt sind.

Eine andere ebenso interessante als wichtige Bildungsweise der Azokörper ist jene aus den Diazoverbindungen. Letztere entstehen im Allgemeinen bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze der primären Amine. Sie wurden 1858 von Peter Griess[3]) entdeckt und näher untersucht. Ueber die Constitution dieser merkwürdigen Verbindungen sind von verschiedenen Chemikern verschiedene Ansichten aufgestellt worden. Dieselben stimmen jedoch grösstenteils darin überein, dass in diesen Körpern die zwei-

[1]) Jahresber. f. Chemie 1863, 424.
[2]) Annalen der Chemie 207, 311.
[3]) Annalen der Chemie 106, 123.

wertige Atomgruppe N_2 angenommen wird, welche nur durch eine Affinität mit dem Benzolrest in Bindung steht, und dass die Constitution dieser Gruppe durch — N = N — ausgedrückt wird. Indes konnte die Zusammensetzung der freien Diazobasen nicht ermittelt werden, da sie sich sofort nach ihrer Abscheidung zu zersetzen beginnen. Vermutlich sind es Hydroxylverbindungen, und es käme demnach z. B. dem Diazobenzol die Formel:

$$C_6 H_5 — N = N — OH$$

zu. Dagegen bilden die Diazobasen mit starken Säuren wohl charakterisirte, aber leicht zersetzliche, sehr reaktionsfähige Salze, in welchen man, die Hydroxylgruppe durch einen einwertigen Säurerest ersetzt, annimmt, z. B.:

$$C_6 H_5 — N = N — S O_4 H$$
$$C_6 H_5 — N = N — Cl$$
$$C_6 H_5 — N = N — NO_3.$$

Von den mannigfachen Reaktionen der Diazokörper seien hier nur einige, welche in nachfolgender Arbeit wiederholte Anwendung finden, eingehender erörtert:

1) Kocht man die Salze — am besten die Sulfate — der Diazobasen mit Alkohol, so wird der Stickstoff der N = N-Gruppe gasförmig in Freiheit gesetzt und durch Wasserstoff substituirt, während gleichzeitig der Alkohol zu Aldehyd oxydirt und aus dem Säurerest die ensprechende Säure gebildet wird. Diese Reaktion findet ausgedehnte Anwendung, hauptsächlich zur Lösung von Stellungsfragen, indem sie die Umwandlung der Diazoverbindungen, somit auch der primären Amine, in die entsprechenden Kohlenwassertoffe ermöglicht:

$C_6 H_5 — N = N — SO_4 H + CH_3 CH_2 OH = C_6 H_6 + 2 N +$
(Schwefelsaures Diazobenzol) (Benzol)
$$CH_3 COH + H_2 SO_4.$$

2) Kocht man die Diazosalze mit Wasser, so werden

dieselben unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Phenolen zersetzt:

$$C_6H_5 - N = N - SO_4H + O < \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} = C_6H_5.OH + 2N + H_2SO_4.$$

3) Besonderes Interesse verdient wohl noch folgende Reaktion, nach welcher in den letzten Jahren eine so grosse Anzahl substituirter Azokörper hergestellt wurde, die heute unter dem Namen der Azofarbstoffe ausgedehnte technische Verwendung finden:

Vermischt man die Lösung eines Diazosalzes mit der Lösung der Alkaliverbindung eines Phenols oder der Lösung einer Amidoverbindung, so entstehen in sehr vielen Fällen Azoverbindungen. Jedoch sind aus den Diazobasen nur substituirte Körper darstellbar, die Oxyazo- und die Amidoazo-Verbindungen:

a) $C_6H_5 - N = N - NO_3 + C_6H_5OK =$
$C_6H_5 - N = N - C_6H_4OH + KNO_3$
(Oxyazobenzol)

b) $C_6H_5 - N = N - NO_3 + C_6H_5NH_2 =$
$C_6H_5 - N = N - C_6H_4NH_2 + HNO_3.$
(Amidoazobenzol)

Der Bildung der Amidoazoverbindungen geht wohl meist die Entstehung der Diazoamidoverbindungen voraus:

$C_6H_5 - N = N - NO_3 + C_6H_5NH_2 =$
$C_6H_5 - N = N - NH.C_6H_5 + HNO_3,$
(Diazoamidobenzol)

welch letztere sich dann in die isomeren Amidoazoverbindungen umlagern. Zur Darstellung dieser ist es häufig nicht nötig, die entsprechenden Diazokörper zuerst rein abzuscheiden. In manchen Fällen erhält man gleich die Amidoazoverbindung, wenn man das entsprechende Aminsalz mit salpetriger Säure behandelt:

$2C_{10}H_7NH_2.HCl + N_aNO_2 = C_{10}H_7 - N = N - C_{10}H_6NH_2$
(Amidoazonaphtalin)
$+ N_aCl + HCl + 2H_2O.$

Die Amidoazoverbindungen sind sämmtlich stark gefärbte, beständige Körper, welche sich meist schwierig in Wasser, aber leicht in Alkohol lösen. Mit starken Säuren bilden sie gut krystallisirende Salze, die indes leicht zersetzlich sind. —

Unter den vielen Azokörpern dürfte wohl auch das Azonaphtalin von einigem Interesse sein, insoferne es die eigentliche Muttersubstanz der zahlreichen bekannten substituirten Azoverbindungen der Naphtalinreihe ist, welch letztere teilweise sehr schöne, technisch benützte Farbstoffe sind.

Unter den Namen „Naphtase" hat Laurent[1]) vor längerer Zeit einen Körper beschrieben, welchen er durch Erhitzen von Nitronaptalin mit Aetzkalk dargestellt hatte. Derselbe wurde auch von Doer[2]) durch Sublimation von Nitronaphtalin mit Zinkstaub, von Schichuzky[3]) durch Erhitzen von Naphtylamin mit Bleioxyd erhalten. Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht nach übereinstimmenden Analysen von Doer und Klobukowsky[4]) der einfachsten Formel $C_{10}H_7N$. Daher wurde er sowohl von letzteren Chemikern als auch von Schichuzky als Azonaphtalin, entsprechend der doppelten Formel $C_{20}H_{14}N_2$, angesehen und figurirt seitdem als solches in allen chemischen Lehr- und Handbüchern.

Nach den vorliegenden Analysen ist nun allerdings kaum daran zu zweifeln, dass dem betreffenden Körper die obige Zusammensetzung zukommt. Allein wenn man die von den verschiedenen Forschern angegebenen Eigenschaften desselben in Betracht zieht, so muss man sich doch gestehen, dass diese sehr verschieden von denen sind, die man von einem wirklichen Azonaphtalin voraussetzen sollte.

Nach der Beschreibung von Doer und Klobukowsky bildet die Naphtase Laurent's hellgelbe Nadeln vom

[1]) Annalen der Chemie 109, 384.
[2]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft III, 291.
[3]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft V, 365.
[4]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft X, 570.

Schmelzpunkt 275°, welche in fast allen Lösungsmitteln unlöslich sind.

Nun sind aber alle die zahlreichen Azoverbindungen der Benzolreihe stark gefärbte Körper; ferner kommt den bis heute bekannten Oxy- und Amido-Derivaten des Azonaphtalins eine noch stärkere Färbung zu als den entsprechenden Benzolverbindungen. Aus diesem Grunde war wohl mit Recht zu erwarten, dass das Azonaphtalin selbst eher noch stärker, mindestens aber eben so stark gefärbt sei wie das Azobenzol. Letzteres bildet bekanntlich rotgelbe Blättchen; dem entgegen stellt die Naphtase Laurent's hellgelbe Nadeln dar.

Der Schmelzpunkt des Azobenzols liegt bei 68°, während das Klobukowsky'sche Azonaphtalin den auffallend hohen Schmelzpunkt von 275° besitzt.

Ferner ist das Azobenzol leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol etc. etc., wogegen die Naphtase Laurent's in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und nur löslich in mit etwas Salpetersäure versetztem Eisessig ist.

Alle diese Eigenschaften sind zum mindesten auffallende für ein wirkliches Azonaphtalin, und da nun die Constitution jenes Körpers bis jetzt in keiner Weise erwiesen war, so versuchte ich auf Veranlassung von Herrn Dr. Nietzki und in Gemeinschaft mit ihm Azonaphtalin aus der Diazoazoverbindung des Naphtalins vermittelst der Griess'schen Reaction durch Zersetzen jener mit kochendem Alkohol darzustellen.

Wie wir in Erfahrung gebracht haben, ist die Darstellung des Azonaphtalins auf diesem Wege schon früher von verschiedenen Seiten ohne Erfolg versucht worden; vermutlich ist sie an den Schwierigkeiten, welche mit der Herstellung der Diazoazoverbindung verknüpft sind, gescheitert.

Bekanntlich gelingt es auch nicht, durch Reduktion des α Nitronaphtalins nach den für die Azokörper der Benzol-

reihe üblichen, am Eingange erwähnten Methoden Azonaphtalin darzustellen.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen gelang es wirklich, durch Zersetzen des α Diazoazonaphtalins mit siedendem Alkohol einen Körper zu erhalten, welcher durch seine Zusammensetzung und Eigenschaften als das wirkliche α Azonaphtalin charakterisirt wird, von der Naphtase Laurent's jedoch völlig verschieden ist.

Als Ausgangsmaterial zu der nachfolgenden Arbeit bediente ich mich des α Amidoazonaphtalins, welches vor längerer Zeit von Perkin und Curch[1]) durch Einwirkung von 1 Mol. Kaliumnitrit und 1 Mol. Aetzkali auf eine wässerige Lösung von 2 Mol. salzsaurem Naphtylamin dargestellt wurde.

Bei den anfänglichen Versuchen wurde zuerst, abweichend von dem obigen Verfahren, eine Lösung von Diazonaphtalinchlorid bereitet, indem einer ziemlich verdünnten, angesäuerten wässerigen Lösung von einem Moleküle salzsauren Naphtylamin die berechnete Menge Natriumnitrit zugesetzt wurde. Alsdann wurde diese Lösung mit einer solchen von einem Molekül Naphtylaminchlorid in 5 Teilen Wasser unter Abkühlung vermischt und Sodalösung bis zur alkatischen Reaktion zugefügt. Dabei trat starkes Schäumen ein, und die Ausbeute war keine befriedigende, weshalb ich bei den weiteren Versuchen zu dem Perkin'schen Verfahren zurückkehrte. Dieses wurde jedoch im Laufe dieser Arbeit in einigen Punkten etwas modificirt, wodurch nach und nach ziemlich günstige Resultate betreffs der Ausbeute und Reinheit des erhaltenen Produktes erzielt wurden.

Das zuletzt eingeschlagene Verfahren war folgendes:

[1]) Jahresberichte für Chemie 1856, 608; 1863, 431. Annalen der Chemie 129, 108; 137, 359.

90 Gramm salzsaueres Naphtylamin werden in etwa 1 Liter heissem Wasser gelöst; darauf wird die filtrirte Lösung in einem geräumigen Kolben auf 3 Liter verdünnt und mit Eis bis auf wenige Grade über Null abgekühlt. Alsdann setzt man dieser Lösung eine solche von 18 Gramm Natriumnitrit zu. Sofort scheidet sich die gebildete Amidoazoverbindung als braunroter flockiger Niederschlag aus. Die Reaktion verläuft nach der in der Einleitung aufgestellten Gleichung. Zweckmässig ist es, zur Abstumpfung der frei gewordenen Salzsäure sofort Natronlösung in geringem Ueberschuss zuzusetzen. Durch gutes Abkühlen scheint die Bildung schmieriger Nebenprodukte, wenn auch nicht ganz beseitigt, so doch erheblich vermindert zu werden. Nach 10 bis 12stündigem Stehen wird der ausgeschiedene Niederschlag abfiltrirt, gut ausgewaschen und ausgepresst. Zur weiteren Reinigung wird das scharf getrocknete Rohprodukt entweder aus siedendem Xylol umkrystallisirt — 1 Teil Base erfordert etwa 4 Teile Xylol zur Lösung — oder man schlägt folgendes Verfahren ein. Man kocht das erhaltene Produkt so lange mit Alkohol aus, als noch etwas davon in Lösung geht. Die filtrirten weingeistigen Auszüge werden hierauf heiss mit Schwefelsäure angesäuert, bis die ursprünglich tief rote Farbe in eine violette übergegangen ist. Beim Erkalten scheidet sich dann das Sulfat des Amidoazonaphtalins in Gestalt brauner, grünlich schillernder Blättchen aus. Durch Digeriren mit wässerigem Ammoniak wird aus dem schwefelsauren Salz leicht die Base erhalten.

Die Ausbeute an gereinigtem Amidoazonaphtalin schwankte bei gelungenen Operationen zwischen 60 und 64 Procent der Theorie.

Das freie Amidoazonaphtalin krystallisirt aus Xylol und Alkohol in langen, grünen Nadeln. Den Schmelzpunkt der reinen Base fand ich, übereinstimmend mit G. Schultz, gegen 180°, während Perkin und Curch 135° angeben.

Letztere Angabe beruht daher wohl auf einem Druckfehler.

Azonaphtalin.

Um nun die Amidogruppe des Amidoazonaphtalins durch Wasserstoff zu ersetzen, wurden zuerst verschiedene vergebliche Versuche angestellt. So gelang es nicht, durch Erhitzen desselben oder seiner Salze mit Aethylnitrit zu dem gewünschten Ziele zu kommen.

Ebenso schlugen Versuche fehl, welche darauf basirten, Amidoazonaphtalin, in concentrirter oder doch nur schwach verdünnter Schwefelsäure gelöst, in eine Diazoverbindung zu verwandeln.

Dagegen führte die Behandlung des mit stark verdünnter Schwefelsäure angeschlemmten Amidoazonaphtalinsulfats mit Natriumnitrit zum Ziel.

Das zu diesem Zweck eingeschlagene Verfahren war folgendes:

1 Teil des gut getrockneten Amidoazonaphtalinsulfats wurde mit etwa 6 Teilen concentrirter Schwefelsäure, die mit 25 Teilen Wasser (auf 1 Teil des ersteren) verdünnt war, möglichst fein angeschlemmt, und dem Gemisch nach und nach in einem Kolben unter gutem Umschütteln in kleinen Portionen die berechnete Menge Natriumnitritlösung in kleinem Ueberschuss zugesetzt. Bei den ersteren Versuchen wurde dabei mit Eis gekühlt, was ich jedoch später als unnötig und unzweckmässig unterliess. Nach etwa 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur hatten sich die goldglänzenden Kryställchen des schwefelsauren Amidoazonaphtalins in eine braune, flockige Substanz: „das Diazoazonaphtalinsulfat“ umgewandelt. Dieses wurde abfiltrirt, zuerst mit Wasser, dann zur Entfernung desselben einigemale mit Aether Alkohol gewaschen und hierauf mit etwa 60 Teilen 95 %igen Alkohols (auf ein Teil Amidoazonaphtalinsulfat), mit welchem es zuerst gut durcheinander geschüttelt war, einige Stunden

gekocht. Dabei fand reichliche Entwicklung von Stickstoff statt, und es trat sehr deutlich der charakteristische Geruch des Acetaldehyds auf. Sobald die Stickstoffentwicklung aufhörte, wurde die heisse alkoholische Lösung filtrirt und das Filtrat mit Wasser versetzt.

Die Reinigung des dadurch ausgefällten braunen flockigen Produktes bot anfänglich einige Schwierigkeiten. Es wurde zuerst wiederholt mit Alkohol und Tierkohle gekocht, und bei vorsichtigem Zusatz von Wasser zu diesen weingeistigen Auszügen schieden sich feine gelbrote Nadeln ab, welche aber in reinerem Zustande in Alkohol sehr schwer löslich waren. Sie wurden daher zunächst einmal aus Benzol, darauf wiederholt aus kochendem Eisessig umkrystallisirt.

Die Elementaranalyse des so erhaltenen, alizarinroten, krystallinischen Pulvers entsprach der Formel des Azonaphtalins und ergab folgende Zahlen:

0,2072 gr. Substanz lieferten 0,6507 gr. Kohlendioxyd und 0,0957 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2$:		Gefunden
Kohlenstoff	85,11 %	85,61 %
Wasserstoff	4,96 %	5,11 %.

Bei der Stickstoffbestimmung lieferten 0,3094 gr. Substanz ein Volumen von 28,7 ccm. Gas bei einem Barometerstand von 716 mm. und einer Temperatur von 17° C.

Berechnet:		Gefunden:
Stickstoff	9,93 %	10,33 %.

Es ist jedoch nicht nötig, das Diazoazonaphtalin zuerst abzuscheiden, sondern man kann sogar seine Bildung und Zersetzung in einem Process vornehmen, was die Darstellung des Azonaphtalins wesentlich vereinfacht.

Man verfährt, wie folgt:

20 gr. des, durch einmaliges Umkrystallisiren aus Xylol gereinigten, Amidoazonaphtalins werden in einem 3 Liter fassenden Kolben in 2 Liter 95 %igem Weingeist unter

Kochen gelöst. Dieser Lösung setzt man tropfenweise 100 gr. concentrirte Schwefelsäure zu, wodurch die ursprünglich tief rote Farbe in eine schön violette übergeht. Wird die Amidoazobase anfänglich recht fein mit Alkohol angerieben, so arbeitet man ohne Verlust, wenn vor dem Zusatz der Säure auch nicht Alles in Lösung gegangen ist. Nachdem jene zugegeben, setzt man dem heissen Gemisch eine concentrirte Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit in kleinen Portionen zu und kocht etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade. Dabei tritt reichliche Stickstoffentwicklung ein, und man kann sehr deutlich den gebildeten Acetaldehyd an seinem characteristischen Geruch erkennen. Die ursprünglich schön blauviolette Farbe geht dabei zunächst in eine rotviolette über und muss nach dem Zusatz von allem Nitrit tief rot erscheinen. Hat sie einen violetten Stich, herrührend von noch vorhandenem unzersetztem Amidoazonaphtalinsulfat, so ist zu wenig Nitrit zugegeben worden, und man setzt nun tropfenweise noch so lange eine Lösung davon zu, bis das Gemisch nach tüchtigem Umschütteln eine intensiv orangerote Farbe besitzt. Ein erheblicher Nitritüberschuss ist jedoch zu vermeiden, da er das gebildete Azonaphtalin weiter verändert. Sobald die Gasentwicklung während des Kochens nachlässt, ist die Reaction beendet.

Diese verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_7 - N = N - C_{10}H_6.NH_2 + Na\,NO_2 + CH_3\,CH_2\,OH + H_2\,SO_4 = C_{10}H_7 - N = N - C_{10}H_7 + 2\,N + CH_3\,COH + Na\,HSO_4 + 2\,H_2\,O.$$

Als Zwischenprodukt wird jedenfalls zuerst die Diazoazoverbindung gebildet, welche aber im Moment des Entstehens von dem siedenden Alkohol wieder zersetzt wird.

Nach beendigter Reaktion filtrirt man heiss und fällt aus dem weingeistigen Filtrat das gebildete Azonaphtalin mit Wasser aus. Die Reinigung des erhaltenen braunroten Körpers gelingt am besten, wenn man das getrocknete

Rohprodukt mit siedendem Anilin behandelt. Es löst sich darin sehr leicht. Versetzt man die filtrirte, nicht zu concentrirte, heisse Lösung vorsichtig mit wenig Alkohol, so scheidet sich das Azonaphtalin bei langsamem Erkalten in schönen, bläulich schillernden Kryställchen von starkem Glanze aus, welche bei durchfallendem Lichte unter dem Mikroskop dicke, rubinrote Prismen vorstellen. Aus der durch Eindampfen auf dem Wasserbade und Abdestilliren von etwas Anilin concentrirten Mutterlauge scheidet sich auf Zusatz von mehr Alkohol noch etwas Azonaphtalin aus. Das Anilin ist mehr als alle anderen Lösungsmittel zur Reinigung desselben geeignet.

Was die Ausbeute anbelangt, so ist diese bei beiden verschiedenen Darstellungsweisen ziemlich die gleiche. Es ist mir am Ende gelungen, von sieben nebeneinander nach der letzteren Angabe ausgeführten Operationen, wozu je 20 gr Amidoazonaphtalin — im Ganzen also 140 gr — angewandt wurden, 62 gr von einmal aus Anilin krystallisirtem Azonaphtalin zu erhalten, das ist 47 % der Theorie.

Das α-Azonaphtalin ist ein in Wasser unlöslicher Körper; schwer löst es sich in Aethyl-Alkohol, Aether und Ligroin, leicht in heissem Amylalkohol und Eisessig, sehr leicht in Benzol, Xylol und Anilin. Aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung krystallisirt es bei vorsichtigem Zusatz von Wasser in schönen, hellroten, feinen Nädelchen, aus Eisessig in alizarinroten, feinen Nadeln, aus Ligroinbenzol in grösseren, dunkelblauschillernden Krystallen, aus Anilin in den erwähnten, stahlblauen Prismen. Die Krystalle zeigen alle einen mehr oder weniger blauen Dichroismus. Die Lösungen besitzen eine intensiv orangerote Farbe, ähnlich derjenigen der Azobenzollösungen. Der Schmelzpunkt des reinen Azonaphtalins liegt bei 190°; schon unterhalb desselben, bei etwa 150 bis 160°, sublimirt es in langen, gelbroten Nädelchen, welche beim Reiben ein zinnoberrotes

Pulver liefern. Der Siedepunkt des Azonaphtalins liegt sehr hoch, und es tritt bei der Destillation beinahe vollständige Zersetzung ein, wobei deutlich der charakteristische Geruch des α-Naphtylamins beobachtet werden kann.

Ein sehr bemerkenswertes Verhalten zeigt das Azonaphtalin gegen concentrirte Schwefelsäure. Es löst sich darin in der Kälte mit schöner, rein blauer Farbe und wird durch Wasser wieder unverändert ausgeschieden. Erhitzt man aber die schwefelsaure Lösung, so geht die blaue Farbe zunächst bei etwa 60° in eine grüne über, um bei 155 bis 160° dauernd violett zu werden. Diese violette Lösung zeigt im durchfallenden Lichte, selbst bei sehr starker Verdünnung mit concentrirter Schwefelsäure, eine prachtvoll ziegelrote Fluorescenz. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein dunkelbrauner Körper aus, den ich bis jetzt nicht näher untersuchen konnte. Da er sich in Alkali löst, so scheint er wohl die Sulfosäure einer neu entstandenen Substanz zu sein. — Bei dieser Gelegenheit sei noch bemerkt, dass die Schwefelsäurelösung der Naphtase Laurent's nach meinen Beobachtungen violett gefärbt ist und keinerlei Fluorescenz besitzt.

Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure scheint das Azonaphtalin keinerlei Veränderung zu erleiden.

Erhitzt man etwa gleiche Teile von Azonaphtalin und salzsaurem Naphtylamin für sich oder unter Zusatz von etwas freiem Naphtylamin, so erhält man einen in Alkohol und Anilin löslichen violetten Farbstoff.

Das α-Azonaphtalin zeigt im Allgemeinen ein dem Azobenzol analoges Verhalten. Durch Einwirkung geeigneter Reduktionsmittel entsteht leicht das farblose Hydrazonaphtalin. Erhitzt man dieses oder das Azonaphtalin mit alkoholischem Schwefelammonium im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 130°, so wird es zum Teil in α-Naphtylamin übergeführt.

Hydrazonaphtalin.

Um mit Sicherheit die Constitution des Azonaphtalins zu beweisen, versuchte ich nun die für die Azoverbindungen im allgemeinen so charakteristischen Reduktions- und Umlagerungsprodukte darzustellen.

Ich glaubte zuerst, das Azonaphtalin nach der von A. W. Hofmann zur Darstellung des Hydrazobenzols angegebenen und in der Einleitung erwähnten Methode in alkoholisch ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff reduciren zu können. Es wurde dabei zwar Hydrazonaphtalin gebildet, doch führt folgendes Verfahren leichter und schneller zum Ziele:

1 Teil Azonaphtalin wird fein mit etwas Alkohol angeschlemmt und in einem Kolben mit Rückflusskühler mit etwa 160—170 Teilen Alkohol, einer wässerigen Lösung von 1½ Teilen Natronhydrat und etwas Zinkstaub bis zu vollständiger Entfärbung gekocht. Bei Anwendung grösserer Mengen dauert diese Operation etwa eine halbe Stunde, zuweilen noch etwas länger.

Dabei ist es nicht nötig, dass das Azonaphtalin anfänglich vollständig in Lösung geht, sondern es genügt, wenn es ursprünglich fein mit Alkohol angeschlemmt ist, weil das entstehende Hydrazonaphtalin leichter in Alkohol löslich ist als jenes. Sobald die Lösung farblos geworden, filtrirt man möglichst schnell durch ein Faltenfilter von dem Zinkstaub ab und fällt sogleich das Reduktionsprodukt mit Wasser aus. Empfehlenswert ist es, als Ausgangsmaterial möglichst reines Azonaphtalin anzuwenden. Bei Anwendung eines weniger reinen Azonaphtalins färbt sich das entstandene Produkt durch Oxydation an der Luft sehr schnell rot. Die erhaltene Hydrazoverbindung ist meist noch etwas gelblich gefärbt. Man erhält den Körper durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Benzol jedoch leicht rein.

Die Elementaranalyse der bei 150° getrockneten Substanz

ergab der Zusammensetzung des Hydrazonaphtalins entsprechende Zahlen:

Es lieferten 0,2108 gr. Substanz
0,6533 gr. Kohlendioxyd und 0,1130 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2$:		Gefunden:
Kohlenstoff	84,51 %	84,52 %
Wasserstoff	5,63 %	5,95 %.

Bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung erhielt ich von 0,2550 gr. Substanz 24 ccm. Gas, feucht gemessen bei einem Barometerstand von 741 mm. und einer Temperatur von 27°.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2$:		Gefunden:
Stickstoff	9,86 %	10,31 %.

Das Hydrazonaphtalin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Aus, mit etwas Schwefelammonium versetztem, heissem Weingeist erhält man es beim Erkalten in feinen, weissen Nädelchen; aus einer Lösung in heissem Benzol scheidet es sich in farblosen, kleinen Kryställchen aus, welche unter dem Mikroskop deutliche Prismen vorstellen. Der Schmelzpunkt liegt bei 275°.

Erhitzt man es bei dieser Temperatur einige Zeit zwischen 2 Uhrgläsern, so sublimirt es in langen, weissen stark lichtbrechenden Nädelchen, ohne dabei wie das Hydrazobenzol eine Spaltung zu erleiden. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Hydrazonaphtalin mit roter Farbe, welche durch eine Spur von Salpetersäure grün wird. Dabei tritt jedenfalls die Bildung des unten beschriebenen Dinaphtylcarbazols ein. In feuchtem Zustande sowie in alkoholischer Lösung geht es allmählig durch Oxydation an der Luft wieder in Azonaphtalin über. In reinem und trockenem Zustande ist es indes vollkommen luftbeständig. Mit salpetriger Säure liefert das Hydrazonaphtalin eine empfindliche Farbenreaktion. Versetzt man nemlich eine angesäuerte,

weingeistige Lösung desselben mit etwas Nitrit, so wird dieselbe zuerst intensiv blau gefärbt, welche Farbe nach kurzer Zeit in grün, später in gelbrot übergeht. Wasser scheidet dann einen rotbraunen Körper aus, der vielleicht die Nitroseverbindung ist.

Schon in der Einleitung besprachen wir die molekulare Umlagerung, welche die Hydrazokörper bei Behandlung mit Mineralsäuren erleiden. Eine solche Umwandlung erfährt beispielsweise das Hydrazobenzol, welches unter dem Einfluss derartiger Säuren in zwei isomere Diamidodiphenylbasen: des „Benzidin" und des „Diphenylin"[1]) übergeht.

Ich habe nun auch das Verhalten des Hydrazonaphtains gegen Säuren genauer studirt und dabei ebenfalls die Entstehung von 2 isomeren Diamidodinaphtylen beobachtet. Zur Darstellung derselben bedient man sich am besten frisch aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällten Hydrazonaphtalins, da dieses wegen seiner feinen Zerteilung leichter von Säuren angreifbar ist, als krystallisirtes Produkt. Erwärmt man das erstere einige Zeit mit verdünnter (etwa 10%iger) Salzsäure auf dem Wasserbade unter Einhaltung einer Temperatur von 80 bis 85°, so geht es nach und nach zum grösseren Teil in Lösung, unter Bildung der salzsauren Salze zweier isomeren Diamidodinaphtyle. Man hat dabei wohl darauf zu achten, dass die Temperatur nicht höher als 85° steigt, da sich sonst die eine der beiden Basen in der unten beschriebenen Weise zersetzt. Die beiden Chloride zeigen nun ein sehr verschiedenes Verhalten. Während das eine in überschüssiger Salzsäure nahezu unlöslich ist, löst sich das andere darin schon in der Kälte sehr leicht, und man kann diese Eigenschaft gut zur Trennung der beiden Salze verwerten. Man fällt die Basen aus der erhaltenen salzsauren Lösung mit Alkali aus und behandelt den filtrirten, flockigen Niederschlag wieder mit 10%iger kalter Salz-

[1]) G. Schultz, Annalen der Chemie 207, 348.

säure. Wiederholt man diese Operation einigemale, so werden die in der Säure unlöslichen Rückstände immer kleiner, bis man schliesslich auf Zusatz von Alkali eine weisse Base erhält, die sich glatt in kalter Salzsäure löst. Wir haben dieselbe als „Dinaphtylin“ bezeichnet. Die jeweiligen Rückstände werden gesammelt und mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure etlichemale ausgekocht. Aus den vereinigten Filtraten scheidet sich auf Zusatz von etwas mehr Salzsäure das Chlorid der isomeren Base, welche wir „Naphtidin“ genannt haben, da sie dem Benzidin in vieler Beziehung analog ist, als weisser, krystallinischer, stark silberglänzender Niederschlag aus.

Bei dieser Operation erhält man selbst bei dem vorsichtigsten Arbeiten immer einen nicht unbeträchtlichen, in Säure vollständig unlöslichen Rückstand. Dieser besteht zum grössten Teil aus „Dinaphtylimid“, einem Körper, der durch Zersetzung des Dinaphtylins gebildet wird und unten näher beschrieben ist. Man verarbeitet daher zweckmässig den Rückstand auf dieses Produkt.

Die Umwandlung des Hydrazonaphtalins in die entsprechenden Diamidodinaphtyle gelingt noch leichter, wenn man dasselbe in etwa 200 bis 300 Teilen Alkohol fein suspendirt, das Gemisch gelinde erwärmt und demselben einige Tropfen Salzsäure zusetzt. Fast momentan geht dann alles Hydrazonaphtalin in Lösung, und auf Zusatz von mehr Säure scheidet sich das Naphtidinchlorid in silberglänzenden, weissen Blättchen aus, während das salzsaure Dinaphtylin in Lösung bleibt. Man trennt durch Filtriren und setzt dem Filtrat einen Ueberschuss von wässerigem Ammoniak zu. Wasser scheidet die Base aus der alkoholischen Lösung aus.

Die Reinigung der beiden Basen gelingt leicht, indem man sie einigemale aus Alkohol umkrystallisirt.

Bei der Umlagerung des Hydrazonaphtalins bildet sich

in vorwiegender Menge Dinaphtylin, etwa 1/3 der Hydrazoverbindung wird in das isomere Naphtidin übergeführt.

Naphtidin.

Zur Darstellung des Naphtidins ist es jedoch nicht nötig, zuerst sich Hydrazonaphtalin zu bereiten. Man kann es ebenso gut nach einer Methode erhalten, welche Schultz zu der Ueberführung des Azobenzols in Benzidin, nämlich Reduktion desselben mit Zinnchlorür und Salzsäure angewandt hat. Diese Methode hat vor der oben beschriebenen weitaus den Vorzug, weil sie einerseits schneller zum Ziele führt und anderseits die Ausbeute von Naphtidin bedeutend grösser ist.

Man schlägt zweckmässig folgendes Verfahren ein:

15 gr. Azonaphtalin werden in etwa 700 ccm kochendem Eisessig gelöst, dieser heissen Lösung 35 gr. concentrirte Salzsäure und eine wässerige Lösung von 17 gr. Zinnchlorür zugesetzt.

Nach dem Zusatz des letzteren verändert das Gemisch sofort seine Farbe, und nach einigen Minuten ist diese aus rot in eine blassviolette übergegangen, während gleichzeitig das gebildete Naphtidinchlorid auszukrystallisiren beginnt. Um es vollständig abzuscheiden, setzt man noch etwas mehr Salzsäure zu und lässt die Mischung erkalten. Dann filtrirt man, wäscht einmal mit Wasser aus, suspendirt den erhaltenen krystallinischen Rückstand in etwa einem Liter Alkohol und kocht unter Zusatz von überschüssigem Ammoniak, bis die gebildete Base vollständig in Lösung gegangen ist. Versetzt man das heisse Filtrat vorsichtig mit etwas Salzsäure, so krystallisirt das Naphtidinchlorid beim Erkalten in hübschen, weissen, silberglänzenden Blättchen aus.

Es wurden nach dieser Methode von je 15 gr. Azonaphtalin etwa 10 gr. von einmal aus Alkohol krystallirtem Salz erhalten.

Aus der ursprünglichen Mutterlauge schied sich, nachdem das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt war, auf Zusatz

von Alkali noch eine geringe Menge einer zweiten Base in Gestalt eines weissen, flockigen Niederschlages aus. Ich erkannte dieselbe als das isomere Dinaphtylin.

Behufs weiterer Reinigung des Naphtidins wurde zunächst die oben beschriebene Operation einigemale wiederholt und zum Schlusse die freie Base mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Das erhaltene Produkt stellt hübsche, glänzende Blättchen dar. Indes ist es sehr schwer, dieselben vollständig farblos zu erhalten. Sie sind vielmehr immer mit einer Spur eines roten Farbstoffs verunreinigt, der vielleicht durch Oxydation an der Luft entsteht. Tierkohle in alkoholischer Lösung anzuwenden, ist nicht ratsam, da dieselbe oxydirend zu wirken scheint.

Die Analyse bestätigte die vermutete Zusammensetzung des Körpers und gab folgende Zahlen:

0,1882 gr. Substanz lieferten 0.5798 gr. Kohlendioxyd und 0,1046 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2$:		Gefunden:
Kohlenstoff	84,51 %	84,02 %
Wasserstoff	5,63 %	6,16 %

Das Naphtidin bildet sich ferner, wenn man eine Lösung von Azonaphtalin in siedendem Eisessig mit Zinkstaub reducirt. Auch hiebei entsteht in geringerer Menge das isomere Dinaphtylin oder dessen Zersetzungsprodukt, das Dinaphtylimid.

Das Naphtidin ist ein in Wasser unlöslicher Körper; leicht löst es sich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Xylol. Aus Alkohol krystallisirt es in schönen Blättchen, deren starker Silberglanz sehr an das Benzidin erinnert. Dieselben sind in reinem Zustand farblos und schmelzen bei 198°. Aus Xylol scheidet es sich beim Erkalten in büschelförmig gruppirten Blättchen aus. Im übrigen besitzt es sehr ähnliche Eigenschaften wie das Benzidin. Wie dieses liefert es mit oxydirenden Substanzen sehr empfindliche Farbenreak-

tionen. Kaliumpermanganat erzeugt in der wässerigen Lösung von Naphtidinchlorid zuerst eine schöne rote Färbung, die bald violett wird. Nach kurzer Zeit scheidet sich dann ein braunroter Niederschlag aus. Eine ähnliche Färbung bewirkt Eisenchlorid. Mit Chlorkalklösung bildet sich ein roter Niederschlag, der sich leicht in Aether löst. Oxydirt man das Naphtidin mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so erhält man ebenfalls anfänglich die schon erwähnte carmoisinrote Färbung. Nach kurzer Zeit krystallisirt ein Farbstoff in rotbraunen Nadeln aus, den ich bis jetzt keiner weiteren Untersuchung unterzogen habe. Erwärmt man das Gemisch einige Zeit gelinde auf dem Wasserbade, so tritt bald der Geruch des α Naphtochinons sehr deutlich auf und bei stärkerer Oxydation erhält man als Endprodukt Phtalsäure. Wir werden weiter unten Gelegenheit haben, eingehender davon zu sprechen.

Das Naphtidin ist eine starke Base, welche mit Säuren charakteristische Salze bildet. Wie bei dem Benzidin zeichnet sich von diesen auch das Sulfat durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser und Alkohol aus. Auch gelang es mir, ein Platindoppelsalz zu erhalten.

Platindoppelsalz. $\begin{matrix} C_{10}H_6NH_2 . HCl \\ | \\ C_{10}H_6NH_2 . HCl \end{matrix} \diagdown PtCl_4$. Zur Darstellung desselben wurden 0,2 gr. Naphtidinchlorid unter Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Salzsäure in heissem Wasser gelöst. Darauf wurde die gut abgekühlte und filtrirte Lösung mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt. Sofort schied sich das Doppelsalz in Gestalt eines hellgelben Niederschlages, der unter dem Mikroskop lange, charakteristische Nädelchen vorstellte, aus. Es ist jedoch unbedingt nötig, vollständig reines Ausgangsmaterial anzuwenden, da sich sonst der Niederschlag sehr schnell, wahrscheinlich unter teilweiser Zersetzung, bräunt. Gut ist es für alle Fälle, denselben so-

gleich abzufiltriren, etwas mit Wasser, dann mit Aetheralkohol zu waschen und gleich zu trocknen. Bei 110° getrocknet, stellt die Verbindung ein mattgelbes, krystallinisches Pulver dar.

Wohl der leichten Zersetzlichkeit wegen ergab die Analyse einen für die Formel: $C_{20}H_{16}N_2 \cdot HCl_2PtCl_4$ etwas zu niederen Platingehalt.

Es lieferten

I.

0,2517 gr. Substanz 0,0695 gr. Platin.

II.

0,3909 gr. Substanz 0,1088 gr. Platin.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Platin 28,20 %.	27,66.	27,83.

Naphtidinchlorhydrat, $C_{20}H_{16}N_2(HCl)_2$. Etwa 0,4 gr. reine Base wurden in heissem Alkohol gelöst. Aus der filtrirten Lösung fiel nach dem Zusatz von einigen ccm. Salzsäure das Chlorid aus. Es wurde nach dem Erkalten filtrirt, einigemale mit etwas salzsaurehaltigem Wasser, dann mit Aetheralkohol gewaschen. Da es leicht Salzsäure abspaltet, wurde es einige Tage im Exsicator über Schwefelsäure und Natronhydrat getrocknet. Es stellt alsdann weisse oder schwach rötliche glänzende Blättchen dar. Nun wurde eine abgewogene Menge in heissem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure gelöst, aus der Lösung die Base mit reiner Natronlauge ausgefällt und im Filtrat das Chlor mittelst salpetersaurem Silber bestimmt. Bei dieser Methode der Chlorbestimmung ging die Base nicht verloren.

Die Analyse führte zu der vermuteten Formel: $C_{20}H_{16}N_2(HCl)_2$ und ergab folgende Zahlen:

0,3650 gr. Substanz lieferten 0,2882 gr. Chlorsilber.

Berechnet:	Gefunden:
Chlor 19,88 %.	19,54 %.

Das salzsaure Naphtidin ist ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser. Man muss jedoch immer, um eine vollständige Lösung zu erzielen, einige Tropfen freie Säure zufügen, da das Salz, mit viel Wasser behandelt, durch Abspaltung von Salzsäure Zersetzung erleidet, wahrscheinlich unter Bildung des in Wasser schwerer löslichen Monochlorhydrats.

Naphtidinsulfat, $\begin{matrix} C_{10} H_6 NH_2 \\ | \\ C_{10} H_6 NH_2 \end{matrix} > H_2 SO_4.$

Versetzt man eine wässerige Lösung von Naphtidinchlorid mit etwas Schwefelsäure, so scheidet sich sofort, selbst bei sehr starker Verdünnung, das Sulfat als weisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher unter dem Mikroskop sternförmig gruppirte Nädelchen vorstellt. Versetzt man eine alkoholische Lösung der Base mit etwas Schwefelsäure, so fällt ebenfalls sofort das schwefelsaure Salz als weisser, feinpulveriger Niederschlag aus. Derselbe verwandelt sich nach einigem Stehen in glänzende, weisse Blättchen.

Bei der Analyse ergaben 0,3145 gr. der bei 100° getrockneten Substanz 0,1885 gr. schwefelsauren Baryt.

Berechnet:		Gefunden:
$H_2 SO_4$	25, 65.	25, 21.

Das Naphtidinsulfat ist fast vollständig unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Diacetylnaphtidin, $\begin{matrix} C_{10} H_6 NH - CO CH_3 \\ | \\ C_{10} H_6 NH - CO CH_3. \end{matrix}$

Zur Darstellung desselben wurden 0,5 gr. reine Base mit einigen ccm. Essigsäureanhydrid fein angerieben und etwa 20 Minuten damit gekocht. Sofort schied sich ein unlösliches Acetylderivat in Gestalt eines weissen, feinpulverigen Niederschlages aus. Dasselbe wurde filtrirt, einigemale mit heissem Eisessig, dann mit Wasser und hierauf mit Alkohol und Aether gewaschen. Wegen seiner Unlöslichkeit in allen

gewöhnlichen Lösungsmitteln konnte es nicht umkrystallisirt werden und wurde desshalb direkt nach dem Trocknen der Elementaranalyse unterworfen. Dieselbe ergab der Formel des Diacetylnaphtidins entsprechende Zahlen:

0,2059 gr. Substanz lieferten 0,5868 gr. Kohlendioxyd und 0,1118 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{20}H_{14}N_2(C_2H_3O)_2$:		Gefunden:
Kohlenstoff:	78,26 %	77,72 %
Wasserstoff:	5,44 %	6,03 %

Das Diacetylnaphtidin erinnert durch seine Unlöslichkeit an das Diacetylbenzidin. Es ist sehr schwer löslich in kochendem Eisessig, unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Amylalkohol, Xylol etc. etc. Sein Schmelzpunkt liegt über 300°.

Diazonaphtidin. Durch Behandeln des Naphtidins mit salpetriger Säure entsteht die Diazoverbindung desselben, ein Tetrazodinaphtyl. Zur Darstellung des letzteren verfährt man folgendermassen:

5 gr. reines salzsaures Naphtidin werden fein mit etwa 50 ccm. destillirtem Wasser und 4 gr. concentrirter Schwefelsäure angerieben. Unter guter Kühlung und beständigem Umschütteln leitet man nun so lange salpetrige Säure ein, bis das Naphtidinsalz vollständig in Lösung gegangen und das Kölbchen mit roten Dämpfen der überschüssig entweichenden salpetrigen Säure gefüllt ist. Nach beendigter Reaktion giesst man die wässerige, rote Lösung des entstandenen Tetrazodinaphtylsulfalts in Alkohol und setzt diesem so lange Aether zu, als letzterer sich noch mit dem Alkohol mischt. Auf Zuzatz des Aethers scheidet sich das Diazonaphtidinsulfat in Gestalt eines schönen, goldglänzenden Niederschlages aus, der unter dem Mikroskop blassgelbe Täfelchen darstellt. Man filtrirt und wäscht einigemale mit Aetheralkohol aus.

Naphtidinplatinchlorid. Mit Platinchlorid liefert das Diazonaphtidin ein schön krystallisirendes Doppelsalz

Zu dessen Darstellung wurden etwa 0,2 gr. des obigen Sulfats in destillirtem Wasser gelöst und dieser Lösung einige Tropfen Salzsäure und Platinchlorid im Ueberschuss zugesetzt. Sofort schied sich ein, aus feinen mikroskopischen Nädelchen bestehender, gelber Niederschlag aus. Er wurde filtrirt, einigemale mit Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether ausgewaschen und im Exsicator über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse bestätigte die Formel:

$$\begin{matrix} C_{10}H_6 - N = N - Cl \\ | \qquad\qquad\quad \diagdown \\ C_{10}H_6 - N = N - Cl \end{matrix} \quad Pt\,Cl_4$$

und ergab folgende Zahlen:

0,1321 gr. der angewandten Substanz lieferten 0,0361 gr. metallisches Platin.

Berechnet:	Gefunden:
Platin: 27,53 %	27,33 %.

α-α Dinaphtyl aus Diazonaphtidin. Um einiges Licht in die Constitution des Naphtidins zu bringen, versuchte ich aus diesem, respective aus der oben beschriebenen Diazoverbindung desselben durch Zersetzen der letzteren mit kochendem Alkohol nach der Griess'schen Reaktion den entsprechenden Kohlenwasserstoff, also eines der 3 theoretisch möglichen und bereits bekannten Dinaphtyle, darzustellen, was auch nach einigen Versuchen gelang.

Das eingeschlagene Verfahren war folgendes:

Das aus 5 gr. Naphtidinchlorid dargestellte Diazonaphtidinsulfat wurde in kleinen Portionen in etwa 1 Liter kochenden 95%igen Weingeist, der mit 10 ccm. concentrirter Schwefelsäure angesäuert war, eingetragen. Die Diazoverbindung erwies sich als ziemlich beständig gegen den Alkohol, und es musste desshalb das Kochen einige Zeit fortgesetzt werden, bis unter reichlicher Gasentwicklung vollständige Lösung eingetreten war. Dieselbe besass eine schwach rötliche Farbe. Nach beendeter Einwirkung wurde der

Weingeist möglichst abdestillirt und das gebildete Produkt mit Wasser ausgefällt. Nach einigem Stehen hatte sich auf dem Boden eine dunkelgraue, harzige Masse abgesetzt. Sie wurde von der Mutterlauge getrennt und mit Wasser gewaschen. Nachdem ich vergeblich versucht hatte, den entstandenen Körper durch Krystallisation zu reinigen, wurde er der Destillation unterworfen. Bei ziemlich hoher Temperatur destillirte der grösste Teil in Form eines völlig farblosen Oels über, welches alsbald zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrte. Das Produkt wurde zur vollständigen Reinigung fein zerrieben, mit etwas Aetheralkohol ausgekocht, filtrirt und mit Alkohol ausgewaschen. Es stellte so nach dem Trocknen bei 120° ein weisses Pulver dar, von dem aus 5 gr. Naphtidinchlorid 1 gr. erhalten wurde.

Die Elementaranalyse ergab der Zusammensetzung eines Dinaphtyls entsprechende Zahlen:

0,2048 gr. Substanz lieferten 0,7039 Kohlendioxyd und 0,1000 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{20}H_{14}$:	Gefunden:
Kohlenstoff 94,49 %	93,97 %
Wasserstoff 5,51 %	5,42 %.

Dieser so erhaltene Kohlenwasserstoff wird durch sein Verhalten als das α-α Dinaphtyl charakterisirt, welches F. Lossen[1]) im Jahre 1867 durch Oxydation von Naphtalin mit Braunstein und Schwefelsäure dargestellt und näher untersucht hat. Wie Lossen beobachtete ich die Leichtlöslichkeit des Körpers in Aether und Benzol. Aus Aetheralkohol wurde derselbe in kleinen mikroskopischen Octaedern ausgeschieden, wie sie auch Lossen beschreibt. Bei vorsichtiger Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern erhielt ich schneeweisse, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 153,5° schmolzen. Lossen gibt den Schmelzpunkt des α-α Dinaphtyls zu 154° an.

[1]) Annalen d. Chemie 144, 77.

Eine Verwechslung mit den beiden isomeren Dinaphtylen kann dabei nicht vorliegen, da der Schmelzpunkt des α-β Dinaphtyls nach Smith[1]) bei 76°, dér des β-β Dinaphtyls bei 187° liegt. —

Durch Zersetzen des Diazonaphtidins mit Wasser waren keine erfreulichen Resultate zu erzielen. Das erhaltene Produkt wurde nicht näher untersucht; es bildete eine wenig versprechende, harzige Masse.

Durch Combination des Diazonaphtidinsulfats mit Naphtoesulfosäuren entstehen eine Reihe violetter Farbstoffe mit teilweise vorherrschend rotem, teilweise mehr blauem Ton. Einen solchen Farbstoff erhält man beispielsweise, wenn man eine Lösung von Diazonaphtidinchlorid mit β-Naphtol-α-sulfosäure combinirt. Derselbe färbt Wolle im sauren Bade rotviolett. —

Dinaphtylin.

Die Entstehung und Darstellung desselben aus dem Hydrazonaphtalin durch molekulare Umlagerung wurde bereits oben gelegentlich des Studiums der Einwirkung der Mineralsäuren auf letzteres erwähnt. Wie oben angeführt, bildet sich bei dieser Operation in vorwiegender Menge das Dinaphtylin, während ein kleinerer Teil in das isomere Naphtidin umgewandelt wird. Das Dinaphtylin tritt auch als stetiger Begleiter des Naphtidins, wie das Diphenylin als solcher des Benzidins, bei der Einwirkung saurer Reaktionsmittel auf das Azonaphtalin auf, jedoch nur in geringer Menge.

Zu der Darstellung des Dinaphtylins bedient man sich also am zweckmässigsten der oben eingehend beschriebenen Methode der Umlagerung des Hydrazonaphtalins durch Mineralsäuren. Das erhaltene Rohprodukt musste zur Analyse verschiedenemale aus siedendem Benzol umkrystallisirt werden.

Dieselbe ergab der Formel eines Diamidodinaphtyls entsprechende Zahlen:

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft X, 1603.

I.

0,2166 gr. Substanz lieferten 0,6672 gr. Kohlendioxyd und 0,1128 gr. Wasser.

II.

0,2011 gr. Substanz lieferten 0,6229 gr. Kohlendioxyd und 0,1074 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{20} H_{16} N_2$:		Gefunden:	
		I.	II.
Kohlenstoff	84,51 %	84,01 %	84,47 %.
Wasserstoff	5,63 %	5,78 %	5,93 %.

Mit Platinchlorid liefert das Dinaphtylin ein gut krystallisirendes Doppelsalz.

Dinaphtylinplatinchlorid. Zur Darstellung desselben wurden etwa 0,25 gr. vollständig gereinigter Base in verdünnter kalter Salzsäure gelöst. Die filtrirte Lösung wurde mit Platinchlorid in kleinem Ueberschuss versetzt. Sofort schied sich ein Platindoppelsalz in hübschen, goldgelben, glänzenden Blättchen aus, welches nach kurzem Stehen abfiltrirt, einigemale mit Wasser, dann mit Aetheralkohol und zuletzt mehrmals mit Aether ausgewaschen wurde.

Dieses Platinsalz scheint viel beständiger zu sein als jenes des isomeren Naphtidins.

Es wurde bis zu constantem Gewicht bei 110° getrocknet, wobei es Krystallwasser zu verlieren schien. Es stellte alsdann ein mattgelbes Pulver dar.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3338 gr. Substanz lieferten 0,0934 gr. metallisches Platin.

Berechnet für	$\begin{matrix} C_{10} H_6 NH_2 . HCl \\ \vert \\ C_{10} H_6 NH_2 . HCl \end{matrix}$	$Pt Cl_4$:	Gefunden:
Platin	28,20 %.		27,98 %.

Das Dinaphtylin ist eine in Wasser unlösliche, wohl characterisirte Base. Es löst sich in etwa 200 Teilen heissem Benzol und Ligroin, etwas schwerer in Alkohol. Aus Alkohol krystallisirt, bildet es farblose, mikroskopische Täfelchen

vom Schmelzpunkt 273° welchen der Silberglanz des Naphtidins vollständig fehlt. Mit oxydirenden Substanzen liefert diese Base weniger empfindliche Farbenreaktionen als das Naphtidin. Mit Kaliumpermanganat sowie auch mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung, wohl aber ein blaugrüner Niederschlag. Chlorkalklösung erzeugt einen gelben Niederschlag. Durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure konnte kein Chinon, wohl aber Phtalsäure erhalten werden.

Von besonderem Interesse dürfte wohl das Verhalten des Dinaphtylins gegen Säuren sein. Während es sich nämlich in der Kälte in denselben unter Bildung der entsprechenden Salze vollständig auflöst, spaltet es, schon teilweise bei gelindem Erwärmen, vollständig aber beim Kochen mit jenen mit grosser Leichtigkeit ein Molekül Ammoniak ab, indem es dabei in einen Imidkörper übergeht, dessen Eigenschaften sehr an das Carbazol der Benzolreihe erinnern.

Diese Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{20}H_{16}N_2 + HCl = C_{20}H_{13}N + NH_4Cl.$$

Um die Abspaltung des Stickstoffs als Ammoniak quantitativ zu verfolgen, wurden 0,4957 gr. reines Dinaphtylin mit 50 ccm dest. Wasser und 10 ccm reiner Salzsäure etwa 1 Stunde lang gekocht. Zuerst löste sich die Base fast ganz auf; sowie aber die Lösung ins Kochen kam, schied sich fast momentan das gebildete Dinaphtylimid als weisser, glänzender Niederschlag aus. Das Kochen wurde noch längere Zeit fortgesetzt, um mit Sicherheit annehmen zu können, dass die Reaktion vollständig beendigt sei. Nun wurde filtrirt und der Rückstand so lange mit Wasser ausgewaschen, bis in dem ablaufenden Waschwasser kein Chlor mehr nachzuweisen war. Unter Zusatz von Kalihydrat wurde hierauf das Filtrat teilweise abdestillirt, das entweichende Ammoniak in Salzsäure aufgefangen, darauf die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der gebliebene

Rückstand von Chlorammonium bei 110° getrocknet. Schliesslich wurde dieser in Wasser gelöst und das Chlor mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung titrimetisch bestimmt.

Zu der Umsetzung des aus 0,4957 gr. Dinaphtylin erhaltenen Salmiaks wurden verbraucht 17,4 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung, entsprechend 0,02958 gr. Ammoniak.

	Berechnet:	Gefunden:
Abgespaltenes Ammoniak:	5,98 %	5,96 %

Den durch Austritt von Ammoniak entstehenden Körper werden wir weiter unten einer näheren Betrachtung unterziehen.

Wegen dieser leichten Zersetzlichkeit des Dinaphtylins durch Mineralsäuren gelang es mir nicht, die Salze desselben in reinem Zustande zu erhalten. Ich hoffte nun vielleicht ein pikrinsaures Salz darstellen zu können. Allein auch bei Einwirkung der Pikrinsäure fand eine Abspaltung von Ammoniak statt, und es krystallisirte ein Gemenge von pikrinsaurem Ammoniak und von der unten näher beschriebenen Pikrinsäureverbindung des Dinaphtylimids aus. Ich musste daher ganz auf die Darstellung der Salze des Dinaphtylins verzichten. —

Beiläufig bemerkt, versuchte ich auch, nach einer analogen Reaktion aus dem Benzidin oder dem Diphenylin das Carbazol darzustellen. Obgleich beide Körper mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr bis 300° erhitzt wurden, fand jedoch keine Veränderung der Basen im obigen Sinne statt. —

Diazo-Dinaphtylin. Auch das Dinaphtylin liefert bei Einwirkung von salpetriger Säure eine Diazoverbindung. Zu der Darstellung derselben verfuhr ich ganz analog derjenigen des Diazonaphtidins. Auch hier wurde eine rote wässerige Lösung von Diazodinaphtylin erhalten. Leider gelang es nicht, dasselbe mit Aetheralkohol abzuscheiden. Mit Platinchlorid lieferte die wässerige Lösung einen gelben Nieder-

schlag des Platindoppelsalzes. Dasselbe wurde jedoch nicht analysirt, weil es nicht im Zustand genügender Reinheit erhalten werden konnte.

α—α Dinaphtyl aus Diazodinaphtylin. Ich versuchte nun auch, aus dem Diazodinaphtylin das ihm zu Grunde liegende Dinaphtyl darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde die wässerige Lösung desselben, nachdem daraus die überschüssige salpetrige Säure durch einen kräftigen Kohlensäurestrom verjagt worden war, mit Alkohol kurze Zeit gekocht. Unter starker Gasentwicklung trat Zersetzung ein. Nach beendeter Reaktion wurde der Alkohol möglichst abdestillirt, das erhaltene Produkt mit Wasser ausgefällt, gut getrocknet und destillirt. Aus dem Destillat, gelang es, nachdem dieses einmal aus Ligroin krystallisirt worden war, einen weissen Körper herauszusublimiren. Ich erkannte denselben durch seinen Schmelzpunkt und seine sonstigen Eigenschaften als α—α Dinaphtyl. Er schmolz bei 153,5°. Die Ausbeute an reinem Kohlenwasserstoff war ziemlich schlecht, was wohl daher rührte, dass die Diazoverbindung vor der Zersetzung mit Alkohol nicht aus ihrer wässerigen Lösung abgeschieden werden konnte.

Mit Naphtolsulfosäuren entstehen aus dem Diazo-Dinaphtylin ebenfalls violette Farbstoffe.

Dinaphtylcarbazol.

Die Bildung des Dinaphtylimids wurde schon verschiedenemale im Laufe dieser Arbeit behandelt. Wir wissen bereits, dass es durch Abspaltung von Ammoniak bei Einwirkung anorganischer und organischer Säuren auf das Dinaphtylin entsteht. Auch wurde schon erwähnt, dass es in geringen Mengen überall dann auftritt, wenn das Azonaphatalin mit sauren Reduktionsmitteln in der Wärme behandelt wird, indem das dabei als Nebenprodukt des Naphtidins sich bildende Dinaphylin in stat. nasc. in das Dinaphtylimid übergeführt wird.

Zur Darstellung des letzteren kocht man am besten fein zerriebenes, oder frisch gefälltes Hydrazonaphtalin oder Dinaphtylin einige Zeit mit etwa 15%tiger Salzsäure. Der gebildete Imidkörper scheidet sich als flockige, silberglänzende krystallinische Masse aus.

Dieselbe wird filtrirt und die anhängende Salzsäure mit Wasser ausgewaschen. Wenn man als Ausgangsmaterial Hydrazonaphtalin angewandt hat, so ist dem erhaltenen Produkt noch eine nicht unbeträchtliche Menge salzsauren Naphtidins beigemengt, welches sich bei diesem Process als Nebenprodukt bildet. Man entfernt es, indem man den ausgeschiedenen Körper einigemale mit ganz verdünnter Salzsäure auskocht. Zur weiteren Reinigung löst man den Rückstand am zweckmässigsten in heissem Benzol und setzt dem Filtrat eine genügende Menge einer Lösung von Pikrinsäure in Toluol zu. Sofort scheidet sich eine Pikrinsäureverbindung des Dynaphtylimids aus. Man filtrirt nach dem Erkalten und wäscht die roten Nädelchen einigemale mit kaltem Toluol ab. Durch Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge wird die Verbindung in ihre Componenten zerlegt. Das Dinaphtylimid löst sich in dem heissen Weingeist sehr leicht und wird daraus mit Wasser wieder ausgefällt. Um es ganz rein zu erhalten, wird es zweckmässig noch einigemale aus Benzol umkrystallisirt.

Die Elementaranalyse der bei 150° getrockneten Substanz führte zu der Formel $C_{20}H_{13}N$ und ergab folgende Zahlen:

0,1847 gr. Substanz lieferten 0,6074 gr. Kohlendioxyd und 0,0819 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{20}H_{13}N$:		Gefunden:
Kohlenstoff	89,88 %	89,68 %
Wasserstoff	4,87 %	4,92 %.

Bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung lieferten 0,2484 gr. Substanz 12,3 ccm. Gas bei einem Barometerstand von 741 mm. und einer Temperatur von 25° C.

Berechnet für $C_{20}H_{13}N$:	Gefunden:
Stickstoff 5,24 %	5,55 %.

Dass die Bildung des Dinaphtylimids aus dem Dinaphtylin nach der Gleichung:

$C_{20}H_{16}N_2 + HCl = C_{20}H_{13}N + NH_3 . HCl$ stattfindet, wurde bereits oben nachgewiesen.

Geht man statt von dem Dinaphtylin von dem Hydrazonaphtalin aus, so zeigt die Menge des abgespaltenen Ammoniaks an, dass etwa 70 % der Hydrazoverbindung in Dinaphtylimid, etwa 30 % in Naphtidin übergeführt werden.

Eine titrimetrische Bestimmung des von 0,2564 gr. Hydrazonaphtalin beim Kochen mit Salzsäure abgespaltenen Ammoniaks ergab 0,01122 Gramm desselben. Das durch Kalilauge aus den Mutterlaugen abgeschiedene Ammoniak wurde in 10 ccm. Normalsalzsäure aufgefangen und die freie Säure mit Barytlösung zurücktitrirt. Es waren 0,66 ccm. der vorgelegten Säure verbraucht worden.

Berechnet:	Gefunden:
5,99 %	4,39 %.

Das Dinaphtylimid ist ein hübscher, farbloser, silberglänzender Körper, der sich nicht in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, sehr leicht aber in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig löst. Aus Eisessig und verdünntem Alkohol scheidet es sich in grossen weissen Blättchen, aus Benzol in silberglänzenden Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 216° liegt. Zwischen Uhrgläsern erhitzt, sublimirt der Körper in feinen Nädelchen.

Die übrigen Eigenschaften des Dinaphtylimids erinnern sehr an das Carbazol der Benzolreihe, und es drängt sich daher die Vermutung auf, dass das in demselben enthaltene Stickstoffatom die beiden Naphtalinreste in Form einer Imidgruppe bindet und dass mithin dem Körper die Constitutionsformel:

$$\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \Big> NH$$

zukommt.

Es wäre derselbe somit ein Carbazol der Naphtalinreihe und da alle Eigenschaften der Substanz dieser Auffassung völlig entsprechen, so haben wir dieselbe als „Dinaphtylcarbazol“ bezeichnet.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich dasselbe mit roter Farbe, welch letztere auf Zusatz der geringsten Menge Salpetersäure in ein lebhaftes Grün umgewandelt wird. Diese Reaktion besitzt täuschende Aehnlichkeit mit derjenigen, welche das Carbazol unter gleichen Umständen zeigt.

Dinaphtylcarbazolpikrinsäure. Mit Pikrinsäure bildet das Carbazol bekanntlich ein in roten Nadeln krystallisirendes Additionsprodukt. Wie bereits erwähnt, liefert auch das Dinaphtylcarbazol mit dieser Säure eine ähnliche Verbindung.

Die Elementaranalyse derselben führte zu der vermuteten Formel: $C_{20}H_{13}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$ und ergab folgende Zahlen:

0,1387 gr. Substanz lieferten 0,3180 gr. Kohlendioxyd und 0,0462 gr. Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:
Kohlenstoff	62,90 %	62,53 %
Wasserstoff	3,23 %	3,69 %.

Die Dinaphtylcarbazolpikrinsäure ist in der Kälte wenig löslich in Benzol und Alkohol, fast unlöslich in Toluol und Ligroin, reichlicher in allen genannten Lösungsmitteln in der Wärme. Sie krystallisirt in den erwähnten rubinroten Nadeln, die bei 226° schmelzen, und lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen teilweise unzersetzt sublimiren. Das Sublimat stellt feine rote Nädelchen dar. Durch Wasser und Alkalien wird die Verbindung in ihre Componenten zerlegt.

Acetyl-Dinaphtylcarbazol. Aus einer Lösung in

Essigsäureanhydrid schied sich das Dinaphtylcarbazol selbst nach einstündigem Kochen auf Zusatz von Wasser völlig unverändert aus. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das gewöhnliche Carbazol. Dasselbe wird erst bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 230° in ein Acetylprodukt verwandelt.

Um nun zu einem Acetylderivat des Imidodinaphtyls zu gelangen, erhitzte ich analog 1 gr. desselben mit einigen ccm. Essigsäureanhydrid 5 Stunden im geschlossenen Rohr auf eine Temperatur von 200°. Da der grösste Teil der Substanz keine wesentliche Veränderung erlitten hatte, wurde das Gemisch weitere 6 Stunden auf 220° erwärmt. Es wurde auf diese Weise ein Acetylprodukt gebildet, aber gleichzeitig zersetzte sich bei dieser langen Behandlung ein grosser Teil der Verbindung, weshalb die Reindarstellung des Körpers mit grossen Schwierigkeiten verknüpft war. Er wurde mit Wasser ausgefällt und zur weiteren Reinigung verschiedenemale aus Eisessig und Alkohol umkrystallisirt. Aus letzterem schied sich die Substanz auf Zusatz von etwas Wasser zu der heiss gesättigten Lösung nach dem Erkalten in kleinen, gelblichen Kryställchen aus, welche unter dem Mikroskop rhombische Täfelschen vorstellten. Der Körper ist schwer löslich in kochendem Eisessig und Alkohol, noch schwerer in siedendem Benzol. Die letztere Eigenschaft erlaubt es, ihn ziemlich vollständig von noch unverändertem Imidodinaphtyl zu befreien. Sein Schmelzpunkt liegt über 300°. Da das Material auszugehen drohte, so konnte dieser Körper leider nicht in vollständig reinem Zustande erhalten werden. Eine mit wenig Substanz ausgeführte Analyse ergab einen für die Formel:

$$\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} > N - CO . CH_3$$

um etwa 1% zu niederen Kohlenstoffgehalt. Der gefundene Wasserstoff entsprach der Theorie. Indes lassen die Eigenschaften der Verbindung sowie die annähernd gefundenen

Zahlen wohl keinen Zweifel darüber aufkommen, dass dieselbe wirklich das gesuchte Acetylderivat war. Es war also, wie im Voraus zu erwarten war, ein Wasserstoffatom durch den Acetylrest ersetzt worden, welche Thatsache jedenfalls sehr für die Anwesenheit einer Imidgruppe in dem Dinaphtylcarbazol spricht.

Nitrosodinaphtylcarbazol. Als Charakteristikum aller Imidverbindungen wurde vor längerer Zeit die Eigenschaft derselben, mit salpetriger Säure Nitrosoprodukte „Nitrosamine" zu bilden, aufgestellt. Deshalb untersuchte ich auch die Einwirkung der ersteren auf das Dinaphtylcarbazol.

Zu diesem Zweck wurde 1 gr. desselben in etwa 50 ccm. starker Essigsäure gelöst und diese Lösung mit dem gleichen Volum Aether vermischt. Hierauf wurden in das kalte Gemisch allmählig 3 gr. festes Natriumnitrit eingetragen. Nach längerem Stehen wurde die Mischung mit Wasser verdünnt und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Aus der filtrirten ätherischen Lösung krystallisirte nach kurzer Zeit ein Gemenge des gebildeten Nitrosamins und noch etwas unveränderten Dinaphtylcarbazols aus. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper zunächst einmal aus Aether, hierauf verschiedenemale aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Er ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Aus Eisessig krystallisirte er in kleinen, gelben, über 300° schmelzenden Blättchen. Leider konnte auch diese Verbindung aus Mangel an Material nicht völlig rein erhalten werden.

Bei einer vorgenommenen Stickstoffbestimmung lieferten 0,1930 gr. Substanz 15 ccm. Gas, gemessen bei 736 mm. Barometerstand und 21° C.

Berechnet für $C_{20}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
Stickstoff 9,45 %	8,77 %.

Da es aber gelang, den Körper durch Reduktion mit Zinnchlorür wieder in das Dinaphtylcarbazol zurückzuver-

wandeln, so ist wohl kaum daran zu zweifeln, dass ihm die Zusammensetzung:

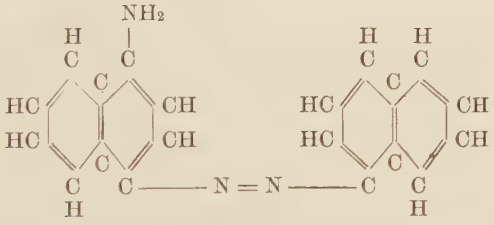
$$\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix} > N - NO$$

zukam, dass also wirklich ein Nitrosodinaphtylcarbazol entstanden war.

Theoretisches.

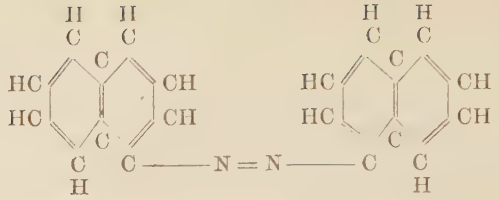
Was die Constitution der verschiedenen hier beschriebenen Körper anbelangt, so ist um zunächst das Azonaphtalin ins Auge zu fassen, die Struktur desselben durch seine Bildung aus dem α Naphtylamin, respektive aus dem α Amidoazonaphtalin mit grosser Wahrscheinlichkeit angedeutet. Combinirt man das α Naphtylamin mit Diazokörpern, so greift die Azogruppe erfahrungsgemäss [1]) zu der vorhandenen Amidogruppe in die weite α Stelle ein.

Es käme demnach dem α Amidoazonaphtalin die Constitutionsformel:

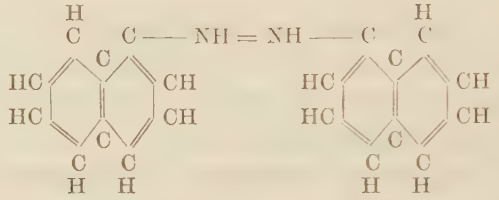


zu. Den Beweis dafür liefert die Thatsache, dass sich dasselbe bei der Reduktion in α Naphtylamin und α α Naphtylendiamin spaltet, welch letzteres durch Oxydation α Naphtochinon liefert. Da nun zu der Darstellung des Azonaphtalins das α Amidoazonaphtalin als Ausgangsmaterial diente, und ersteres durch Ersatz der Amidogruppe der Amidoazoverbindung durch Wasserstoff erhalten wurde, so müssen die beiden Stickstoffatome des Azonaphtalins ebenfalls in der α Stellung stehen, was zu der folgenden Strukturformel führt:

[1]) Griess, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XII, 427.



Da sich das Hydrazonaphtalin glatt durch Reduktion des Azonaphtalins bildet, so muss demselben wohl die analoge Constitution zukommen.



Was die Lagerung der einzelnen Atomgruppen in den beiden oben beschriebenen isomeren Basen, dem Naphtidin und dem Dinaphtylin anbelangt, so kommt man hier zunächst zu folgenden Schlüssen:

Offenbar liegen in diesen beiden Verbindungen Derivate je eines beliebigen Dinaphtyls vor, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch 2 einwertige Amidogruppen substituirt sind. Ein Blick auf die Constitution derartiger Körper zeigt uns, dass vom Standpunkte unserer heutigen Theorie 103 Isomere derselben möglich sind. Bei einer so grossen Anzahl theoretisch existenzfähiger Isomeren dürfte es wohl keine leichte Aufgabe sein, mit vollständiger Sicherheit die Constitution einer solchen Verbindung zu ergründen.

Trägt man jedoch den folgenden Thatsachen Rechnung, so beschränkt sich im vorliegenden Falle die Anzahl der möglichen Isomeriefälle zunächst auf 9:

Wie sich aus dem angesammelten Material mit Bestimmtheit ergibt, leiten sich beide Basen von ein und demselben Kohlenwasserstoffe, dem $\alpha\,\alpha$ Dinaphtyl, ab, denn es gelang, wie wir oben gesehen haben, aus beiden diesen Körper dar-

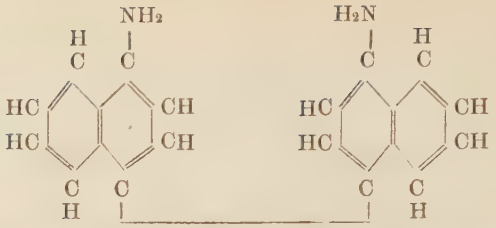
zustellen. Es befindet sich somit die Bindestelle der zwei Naphtalinkerne in beiden fraglichen Basen in der $\alpha\,\alpha$ Stellung, und es wäre jetzt nur noch die Lage der Amidogruppen in Bezug auf die Bindestelle zu erforschen. Diese müssen nun ebenfalls die α Stellung einnehmen, da das zu Grunde liegende α Azonaphtalin, wie oben gezeigt, ein α Derivat ist.

Die Thatsache, dass beide Basen bei der Oxydation Phtalsäure liefern, beweist aber, dass jede derselben wenigstens einen Naphtalinrest enthält, in welchem die Amidogruppe und die Bindung in einem Benzolring sich befinden. In Anbetracht dessen beschränkt sich die Zahl der möglichen Isomeren auf 3.

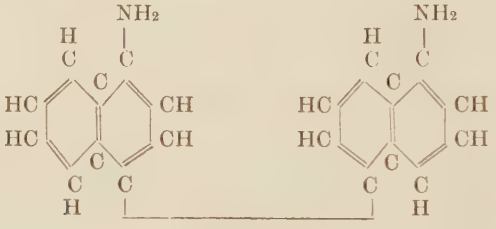
Die Verschiedenheit der beiden Basen kann also nur auf den Umstand beruhen, dass in einer derselben die Amidogruppen in verschiedenen Benzolringen der Naphtalinkerne in Bezug auf die Bindestelle enthalten sind, während die andere wahrscheinlich eine symetrische Constitution besitzt.

Vergleicht man die Eigenschaften des Naphtidins mit denen des analog zusammengesetzten Benzidins, so findet man eine unverkennbare Aehnlichkeit beider. Wie letzteres bildet auch das Naphtidin durchweg schwer lösliche Salze. Ebenso verhalten sich die beiden Körper sehr ähnlich bei der Oxydation. Während das Benzidin dabei in Benzochinon übergeht, entsteht aus dem Naphtidin unter denselben Bedingungen α-Naphtochinon. Nach Untersuchungen von G. Schultz[1]) ist das Benzidin Diparaamidodiphenyl. Die grosse Aehnlichkeit des Naphtidins mit demselben, sowie das ganze Verhalten des letzteren überhaupt, lassen also mit ziemlicher Bestimmtheit darauf schliessen, dass in dem Naphtidin ein Diparaamidodinaphtyl vorliegt. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass demselben folgende Structurformel zukommt:

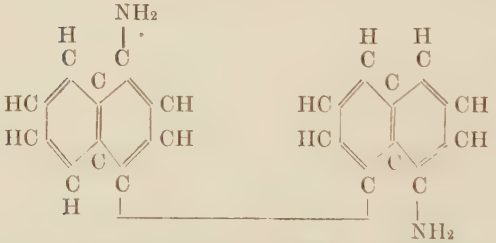
[1]) Annalen der Chemie 174, 227.



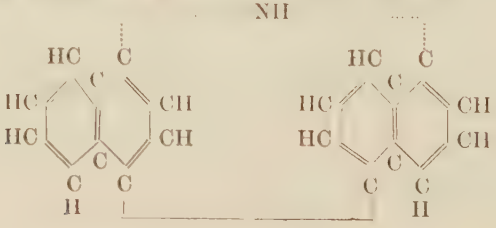
Die Eigenschaften des Dinaphtylins, sowie sein ganzes Verhalten, insbesondere das verschiedene der beiden Stickstoffatome, würde dagegen viel eher auf eine unsymetrische Constitution hindeuten. Es könnte diesem eine der nachstehenden Formeln zukommen:



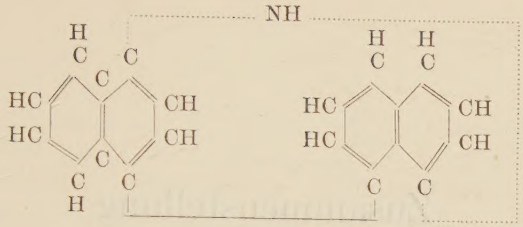
oder



Was das Dinaphtylcarbazol betrifft, ist wohl anzunehmen, dass dasselbe eine dem Dinaphtylin analoge Constitution besitzt, dass also hier die 2wertige Imidogruppe dieselben Wasserstoffatome ersetzt, welche in dem Dinaphtylin durch 2 einwertige Amidogruppen vertreten sind. Es würde dies zu einer der folgenden Strukturformeln führen:



oder



Zusammenstellung.

In vorstehender Arbeit sind folgende Körper, ihre Gewinnung und Eigenschaften beschrieben:

I. Das bisher noch unbekannte wirkliche α-Azonaphtalin, welches verschieden ist von der „Naptase" Laurent's;
II. Das entsprechende α-Hydrazonaphtalin;
III. Das aus letzteren entstehende Naphtidin und
IV. Dinaphtylin — beide Derivate ein und desselben Kohlenwasserstoffs, des α-αDinaphtyls —;
V. Das schon vielfach gesuchte, aus dem Dinaphtylin gewonnene Dinaphtylcarbazol.